

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 3日
Date of Application:

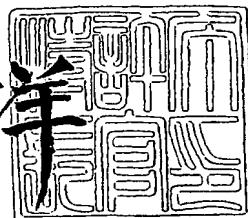
出願番号 特願2003-405133
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2003-405133]

出願人 日本ゼオン株式会社
Applicant(s):

2005年 1月 13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3122225

【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-208
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/058
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 寺田 和代
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 森 英和
【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 033684
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

アクリレート系単量体単位を含み且つガラス転移温度を2つ以上有する重合体（A）からなる電気二重層キャパシタ用バインダー。

【請求項2】

前記重合体（A）が複合体である請求項1に記載のバインダー。

【請求項3】

前記複合体が、アクリレート系単量体を含む単量体混合物を段階的に重合させ得られるコアシェル構造を持つ微粒子である請求項2に記載のバインダー。

【請求項4】

前記微粒子が水に分散されている請求項3に記載のバインダー。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のバインダーと、電極活物質と、導電性付与材とを含有してなる電気二重層キャパシタ用組成物。

【請求項6】

請求項5に記載の組成物が集電体上に積層してなる電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項7】

請求項6に記載の電極を備えた電気二重層キャパシタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ用バインダー

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気二重層キャパシタ用の電極やセパレータを製造するための電気二重層キャパシタ用バインダー及び組成物、該バインダーまたは組成物を用いて得られる電気二重層キャパシタ用電極に関し、さらに詳しくは、耐熱性に優れ、高い剥離強度を有する電気二重層キャパシタ用電極、該電極やセパレータを製造するための電気二重層キャパシタ用バインダー及び組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の発展に伴い、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な電気化学デバイスの開発が要望されている。中でも、寿命が長く、大電流が得られる電気二重層キャパシタは、その利点を活かして、利用が拡大している。

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。また、電気自動車用電源等の大容量を必要とする用途への適用も注目されている。

【0003】

電気二重層キャパシタを得るために、ポリ四フッ化エチレン系重合体、フェノール樹脂、セルロース、水ガラスなどのバインダーが用いられている。これらのバインダーを使用して得られる電極は、柔軟性が劣るために集電体との結着性が不十分であった。また、従来のアクリレート樹脂やポリビニルアルコールをバインダーとして用いた場合は、樹脂が活性炭表面を覆う事や、樹脂自身が電解液に溶解し易い事が原因で、活性炭と集電体を十分に維持することができなかった。そのために、得られる電極の抵抗が高くなり、低い電気二重層容量の電気二重層コンデンサが得られるだけであった。

【0004】

また、スチレン-ブタジエン共重合体を含有するバインダーを使用し、得られる電極の容量を向上させる方法が提案されている（特許文献1）。しかしながら、該バインダーを用いて活性炭を集電体上に塗布し、水分を除去するために高温で乾燥すると、電極の柔軟性が失われ、活物質が集電体から剥離しやすくなり、信頼性の低い電気二重層キャパシタ用電極が得られるにすぎなかった。

【特許文献1】特開平11-162794号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、化学的安定性に優れた電気二重層キャパシタ；耐熱性、柔軟性に優れ、高い剥離強度を有する電気二重層キャパシタ用電極；並びに電気二重層キャパシタ用の電極やセパレータを製造するための電気二重層キャパシタ用バインダー及び組成物を提供することを課題とする。

【0006】

本発明者は、アクリレート系単量体を含み且つガラス転移温度を2つ以上有する重合体からなるバインダーを使用することによって、耐熱性及び強度に優れた電気二重層キャパシタ用の電極やセパレータを得ることができ、さらに該電極を用いることによって電気化学的安定性に優れた電気二重層キャパシタが得られることを見出した。本発明はこれら知見に基づいて完成したものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かくして本発明によれば、(1) アクリレート系単量体単位を含み且つガラス転移温度を2つ以上有する重合体(A)からなる電気二重層キャパシタ用バインダーが提供され、好適なバインダーの態様として、(2) 前記重合体(A)が複合体であるバインダー

、(3) 前記複合体が、アクリレート系単量体を含む単量体混合物を段階的に重合させ得られるコアシェル構造を持つ微粒子であるバインダー、(4) 前記微粒子が水に分散されているバインダーが提供される。

【0008】

また、本発明によれば、上記のバインダーと、電極活物質と、導電性付与材とを含有してなる電気二重層キャパシタ用組成物が提供される。

さらに本発明によれば、上記の組成物が集電体上に積層されてなる電気二重層キャパシタ用電極及び該電極を備えた電気二重層キャパシタが提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の電気二重層キャパシタ用バインダーまたはそれを含有する組成物を用いることによって、耐熱性に優れ、高い剥離強度を有する電気二重層キャパシタ用の電極やセパレータを得ることができる。この電気二重層キャパシタ用電極を用いることで、信頼性に優れた電気二重層キャパシタを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

電気二重層キャパシタ用バインダー

本発明の電気二重層キャパシタ用バインダーは、アクリレート系単量体単位を含み且つガラス転移温度を2つ以上有する重合体(A)からなる。

【0011】

重合体(A)は、アクリレート系単量体単位を含むものである。アクリレート系単量体単位はアクリレート系単量体を重合することによって形成できる。

アクリレート系単量体は、一般式(1)： $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$ で表されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

一般式(1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は、アルキル基(シクロアルキル基を含む)を表す。 R^2 は、それを構成する炭素数によって特に制限されないが、炭素数は、好ましくは1～18個、より好ましくは3～14個、特に好ましくは4～12個である。

式(1)のアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソボルニルなどが挙げられ；

【0012】

式(1)のメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸n-ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルが特に好ましい。これらのアクリレート系単量体は単独で用いても2種類以上を併用しても良い。アクリレート系単量体の量は、特に限定されないが、全単量体の、通常10重量%以上、好ましくは50重量%以上である。

【0013】

重合体(A)は、アクリレート系単量体以外に多官能エチレン性不飽和単量体が共重合させたものが好ましい。多官能エチレン性不飽和単量体は、非共役のエチレン性不飽和二重結合を2つ以上有する化合物である。具体的には、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル；ジエチ

レングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロ pentadiene、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン等の二官能エチレン性不飽和化合物や、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル；等の三官能エチレン性不飽和化合物などである。上記多官能エチレン性不飽和单量体の量は、全单量体中に、好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは1～5質量%である。

【0014】

重合体(A)は、更にエチレン性不飽和カルボン酸が共重合させたものが好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、などのエチレン性不飽和ジカルボン酸；等が挙げられる。中でもエチレン性不飽和モノカルボン酸、特にアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。これらを共重合させた重合体(A)は、剥離強度を高くすることができる。これらエチレン性不飽和カルボン酸の量は、全单量体中に、好ましくは0質量%超2質量%以下である。

【0015】

重合体(A)には、他の单量体成分が、本発明の効果を損なわない範囲で共重合させてよい。その他の共重合可能な单量体としては、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアルキル基に官能基を有するアクリル酸エステル；メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸ベンジルなどのアルキル基に官能基を有するメタクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸ジエステル；フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸ジエステル；

【0016】

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチルなどのイタコン酸ジエステル；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリルアミド系化合物；スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-1, 4-ジクロロスチレン、2, 4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル单量体；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン单量体；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン单量体；1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等の共役ジエン；が挙げられる。これらは単独で使用しても2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0017】

重合体(A)の好ましい具体例としては、アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸-アクリロニトリル-エチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸2-

エチルヘキシルーメタクリル酸-メタクリロニトリル-ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチルーアクリロニトリル-ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチルーアクリル酸-トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などが挙げられる。

[0018]

【0018】 本発明を構成する重合体(A)は、ガラス転移温度を2つ以上有するものである。ガラス転移温度は、示差走査型熱量計(DSC)により測定して求めた値である。

ガラス転移温度の範囲は、通常、低温側の少なくとも一つは0℃未満であり、高温側の少なくとも一つは0℃以上である。少なくとも2つのガラス転移温度間の温度差は、通常20℃以上、好ましくは50℃以上である。重合体(A)がガラス転移温度を2以上有することにより、作成される電極の剥離強度を高めることができる。

[0019]

【0019】 本発明を構成する重合体（A）は複合体であることが好ましい。複合体とは、二つ以上のものが合わさって一体となっているものである。複合体の形態としては、コアシェル構造、サイドバイサイド構造、雪ダルマ構造、イイダコ様構造などがあるが、中でもコアシェル構造になったものが好ましい。複合体におけるコアとシェルの割合は、特に限定されないが、通常質量基準でコア部：シェル部が通常20：80～80：20、好ましくは30：70～70：30、より好ましくは40：60～60：40である。

100201

【0020】コアシェル構造を有する複合体は、アクリレート系单量体含む单量体混合物を、乳化重合法等により段階的に重合し、製造することができる。具体的には、コアとなる重合体を与える单量体を重合し、この重合体をシード粒子として、シェルとなる重合体を与える单量体を重合する方法が典型的な製造方法である。シェルとなる重合体を与える单量体を重合するときに用いるシード粒子は、別の反応器でコアとなる重合体を与える单量体を重合して得たものを移してきたものであってもよいし、同一反応器でシェルを与える单量体を重合する前にコアとなる重合体を与える单量体を重合して得たものであってもよい。コアとなる重合体を与える单量体の重合反応における重合転化率は、通常70質量%以上、好ましくは90質量%以上である。重合転化率が低すぎると、コアシェル構造を持たせることができ困難となる。シェルの重合体を与える单量体を仕込む方法としては、单量体を全量一括で仕込み重合する方法；单量体の一部を仕込み重合し、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法；あるいは、单量体混合物をシェルの重合反応開始時から連続的に添加する方法；などが挙げられる。重合温度は、コア部、シェル部いずれも通常30～90℃する方法；などが挙げられる。重合時間は、通常2～10時間である。好ましくは50～80℃である。

(0 0 2 1)

重合体 (A) は粒子であることが好ましい。重合体 (A) の粒子径は、通常 10~100 nm、好ましくは 50~500 nm、より好ましくは 80~200 nm である。粒子径が大きくなると結着力が低下する傾向がある。逆に、粒子径が小さくなると電極活物質の表面を覆い隠して内部抵抗が増加する傾向がある。粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ重合体粒子 100 個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

[0022]

本発明のバインダーは、重合体(A)の微粒子が水に分散されているもの(以下、「水分散重合体(A)」)ということがある。)が好ましい。

分散重合体 (A)」と、いふことである。

水分散重合体 (A) は、上記の乳化重合法等によって容易に得ることができ、必要に応じて濃縮、希釈などにより濃度を調整することができる。また、溶剤中で重合体 (A) を得、これを転相法などによって水に分散することによっても得ることができる。水分散重合体 (A) の固体分濃度は、通常 20~70 質量%である。

[0023]

本発明の好適なバインダーは、そのアルカリ金属イオンの含有量が、バインダーに対し0.2質量%以下である。アルカリ金属イオンの含有量が少ないと、集電体の腐食が防

止でき、好ましい。

【0024】

電気二重層キャパシタ用組成物

本発明の電気二重層キャパシタ用組成物は、前記バインダー、電極活物質及び導電性付与材を含有する。

【0025】

本発明組成物を構成する電極活物質は、電気二重層キャパシタ用電極に従来から使われていたものであれば特に限定されないが、比表面積が好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $500\sim5,000\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $1,000\sim3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素質物質であるのが好ましい。該炭素質物質としては活性炭、ポリアセン、カーボンウイスカー、グラファイト等が挙げられ、好ましい炭素質物質としては活性炭が挙げられる。この炭素質物質は粉末あるいは纖維のものが好ましい。活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリレート系、ピッチ系、又はヤシガラ系等が挙げられる。また、特開平11-317333号公報や特開2002-25867号公報などに記載されている、黒鉛類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の相間距離が拡大された非多孔性炭素も電極活物質として用いることができる。電極活物質の粒子径は好ましくは $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim20\mu\text{m}$ である。粒子径がこの範囲にあると、電気二重層キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。

【0026】

本発明組成物におけるバインダーの量は、電極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~10質量部である。バインダー量が少なすぎると電極から電極活物質や導電性付与材が脱落しやすくなり、逆に多すぎると電極活物質がバインダーに覆い隠されて電極の内部抵抗が増大しやすくなる。

【0027】

本発明の組成物を構成する導電性付与材は、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くし、かつ容量密度を高くすることに寄与するものである。導電性付与材の具体例としては、カーボンブラック、ケッテンブラック（登録商標）、アチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素纖維、天然黒鉛、人造黒鉛などの炭素系導電性付与材；酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の粒子及び金属ファイバなどの金属系導電性付与材；などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッテンブラック、アセチレンブラックが好ましい。導電性付与材の量は、電極活物質100質量部に対して通常0.1~20質量部、好ましくは2~10質量部である。導電性付与材は電極活物質と混合してから使用することが好ましい。

【0028】

本発明の組成物は、さらに増粘剤を含有していることが望ましい。増粘剤を含有することにより、組成物の塗工性や流動性が向上する。増粘剤の種類は特に限定されないが、水溶性の重合体が好ましい。水溶性重合体の具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系重合体およびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウムなどのポリ（メタ）アクリル酸塩；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールとの共重合体；無水マレイン酸もしくはマレイン酸またはフマル酸とビニルアルコールとの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、酸化ステチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどが挙げられる。この中で、セルロース系重合体およびその塩が好ましく、セルロース系重合体のアンモニウム塩が特に好ましい。これらの水溶性重合体の好ましい量は、電極活物質に対して0.5~5質量部である。

【0029】

本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で重合体（A）以外に非水溶性のポリマーを少量含んでいても良い。他の非水溶性のポリマーとしては、例えば、アクリロ

ニトリル-1-オレフィン共重合体；アクリロニトリル-ブタジエンゴムおよびその水素化物などのニトリル系ポリマー；ポリブタジエン、ステレン-ブタジエン系共重合体などのジエン系ポリマー；ポリエチレン、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体などのエチレン系ポリマー；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系ポリマー；等が挙げられる。

【0030】

本発明の組成物は、本発明のバインダー、電極活物質、導電性付与材等を、混合機等を用いて混合して得ることできる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。混合に際して、水などの媒体を用いても用いなくてもよい。

【0031】

混合方法や混合順序は特に限定されないが、媒体を用いる場合には、増粘剤の水溶液と導電性付与材とを混合して導電性付与材を微粒子状に分散させた後、ここに電極活物質とバインダーを添加し、均一に混合するのが好ましい。また、電極活物質と導電性付与材とを擂潰機、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサー、オムニミキサーなどの混合機を用いて先ず混合し、次いで増粘剤の水溶液を加えて電極活物質と導電性付与材を均一に分散させて、ここにバインダーを添加して均一に混合するのも好ましい。媒体を用いない場合は、例えば、電極活物質と導電性付与材とを混合機を用いて混合中に、バインダーを噴霧することにより、混合物を分散させることにより、容易に均一な組成物を得ることができる。

【0032】

電気二重層キャパシタ用電極

本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、本発明のバインダーと電極活物質と導電性接着剤とを含有する組成物を集電体上に積層させてなるものである。

集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、金、白金などの金属材料が好ましく、アルミニウムおよび白金が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものを用いる。

【0033】

本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、電気二重層キャパシタ用組成物を湿式成形又は乾式成形することにより製造することができる。湿式成形では一般に、集電体に、塗料状の組成物を塗布し、乾燥することにより製造する塗布法が好ましく利用できる。組成物の集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。組成物の粘度は、塗工機の種類や塗工ラインの形状によっても異なるが、通常100～100,000Pa·s、好ましくは、1,000～50,000Pa·s、より好ましくは5,000～20,000Pa·sである。組成物の塗布量も特に制限されないが、集電体上の乾燥塗膜（以下、この塗膜のことを「電極層」ということがある。）の厚さが、好ましくは0.005～5mm、より好ましくは0.01～2mmになる量である。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、通常150～250℃である。更に、乾燥後にプレスして電極層中の活物質密度を上げることができる。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0034】

乾式成形としては、例えば、加圧成形法、粉体成形法、ロール圧延法、押し出し成形法などが挙げられる。好ましい乾式成形としては、不揮発分95%以上の乾燥粉末状の電気二重層キャパシタ用組成物を集電体等の基板上に均一散布し、これを重合体（A）の融点以上の温度で加熱して集電体等の基板上に連続塗膜（すなわち、電極層）を形成させる粉体成形が挙げられる。その他、成形機から押し出されるとき樹脂がペースト状になることか

らペースト押し出しとも呼ばれる、フィルム、シート、パイプなどのようなエンドレスの長尺物を連続成形する押し出し成形法、金型に混合物を充填し圧力を加えることで組成物の粒子の再配列、変形、破壊により緻密化を行い成形する加圧成形法などがある。

【0035】

乾式成形の場合、集電体と電極層とを積層する方法は特に限定されないが、例えば、加圧成形により形成した電極層に集電体の金属箔を張り合わせる方法や、金属を電極層上に蒸着する方法があげられる。その他の方法としては、電極層形成を集電体上で行う方法もあり、例えば粉体成形の場合は、上記組成物を直接集電体上に散布し、電極層を形成することで、直接に積層することができる。乾式成形後の電極は、通常80～200℃、好ましくは100～150℃のロールプレスで加熱加圧し、電極密度を向上させることが好ましい。

【実施例】

【0036】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り質量基準である。

【0037】

(実施例1) バインダーの製造

メカニカルスターーラー及びコンデンサーを装着した反応器に、窒素雰囲気下、脱イオン水674.9部、28%ラウリル硫酸ソーダ水溶液7.1部、及びトリポリリン酸ナトリウム0.8部を仕込み、攪拌しながら75℃に加熱した。2.44%過硫酸アンモニウム水溶液82部を反応器に添加し、次いで表1記載の単量体(1-1)を2時間かけて一定の速度で反応器に添加し、重合転化率が98%になるまで反応させた。得られた重合体の第一段粒子径は90nmであった。続けて単量体(1-2)を反応器に2時間かけて一定の速度で添加し、添加終了後、反応温度を80℃に保って3時間反応を継続させて水分散重合体(1A)からなるバインダーを得た。全単量体に対する重合転化率は99%であり、重合体(1A)の組成比は、単量体仕込み比と一致していた。得られた重合体(1A)の最終粒子径は110nm、バインダーの固形分濃度は40%であった。

【0038】

(実施例2～3、比較例1)

単量体(1-1)に代えて、表1に示す単量体(2-1)、(3-1)又は(4-1)を、単量体(1-2)に代えて、単量体(2-2)、(3-2)又は(4-2)をそれぞれ用いた他は実施例1と同様にして固形分濃度40%の水分散重合体(2A)、(3A)及び(4A)からなるバインダーを得た。

【0039】

(試験および評価方法)

本実施例では以下の方法により試験及び評価を行った。

(1) 重合体の物性

・重合体の組成

重合体の各単量体単位含有量(組成比)を、¹H-および¹³C-NMR測定により求めた。

・重合体の粒子径

透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ重合体粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。

・重合体のガラス転移温度

示差走査型熱量計(DSC)を用いて毎分5℃で昇温して測定した。

【0040】

(2) バインダーの評価

・CV値(電気化学的安定性)

アセチレンブラックとバインダーとカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩(CM

CダイセルDN-10L（ダイセル化学工業社製）とを、固形分重量比でアセチレンブラック：バインダー：カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩=70:28:2となるように混合し、均一な組成物を得た。該組成物をアルミニウム箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）にドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃で40分間乾燥し、さらに0.6kPa、120℃で2時間減圧乾燥し、次いで2軸のロールプレスによって圧縮して、電極を得た。この電極を切断して $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ の矩形電極を得、この矩形電極のアウミニウム箔部にステンレスワイヤーを溶接し、120℃で2時間真空乾燥し、電解液との接触を防止するためにステンレスワイヤーをテフロン（登録商標）シールテープで被覆して、作用極を得た。

【0041】

一方、ステンレスワイヤーが溶接されたニッケルメッッシュを、 $3\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ のリチウム箔で包み、電解液との接触を防止するためにステンレスワイヤーをテフロン（登録商標）シールテープで被覆して、対極を得た。

さらに、ステンレスワイヤーが溶接されたニッケルメッッシュを、 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ のリチウム箔で包み、電解液との接触を防止するためにステンレスワイヤーをテフロン（登録商標）シールテープで被覆して、参照極を得た。

前記作用極、対極、及び参照極を用いて、三極式ビーカーセルを形成し、CV値を測定した。電解液は、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。セルの組み立てと測定は、真空グローブボックスにて実施した。データは、2サイクル目の4.6Vでの電流値を読み取り、以下の基準で評価した。電流値が大きいほど耐酸化性が小さく、電気化学的安定性が悪いことを示す。

（評価基準）

- ：比較例1の電流値に比べ20%以上低い電流値。
- ：比較例1の電流値に比べ10%以上20%未満低い電流値。
- △：比較例1の電流値に比べ10%未満低い電流値且つ10%以下高い電流値。
- ×：比較例1の電流値に比べ10%超高い電流値。

【0042】

・剥離強度

電極活物質として比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の高純度活性炭粉末100部と、導電性付与材としてケッテンブラック1.5部及びアセチレンブラック3部とを混合し、それをバインダー12.5部に加え、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩（CMCダイセルDN-10L）2部を添加した。全固形分の濃度が43%となるように水を加え、プラネタリーミキサーを用いて60分間混合した。その後、固形分濃度が41%になるように水で希釈してさらに10分間混合し、均一な組成物を得た。この組成物を厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布し、80℃で30分送風乾燥機で乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行い厚さ $80\mu\text{m}$ 、電極層の密度 0.6g/cm^3 の電極を得た。

【0043】

得られた電極を幅 $2.5\text{cm} \times$ 長さ 10cm の矩形に切り、電極層表面に粘着テープを貼り付け、電極を水平なテーブル台上に集電体側を下にして固定し、粘着テープを $50\text{m}\text{m}/\text{分}$ の速度で 180° 方向に引き、電極層が剥離したときの強度（N/cm）を測定した。10回の測定値の平均値を求めた。この値が大きいほど剥離強度が高く、電極活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

（評価基準）

- ：比較例1の剥離強度に比べ10%以上高い剥離強度。
- △：比較例1の剥離強度に比べ10%未満高い剥離強度で且つ20%以下低い剥離許度。
- ×：比較例1の剥離強度に比べ20%超低い剥離強度。

【0044】

・耐熱性

剥離強度測定用電極と同様にして電極を得、これを減圧下200℃で、50時間放置し、上記と同様に剥離強度を測定した。評価は、減圧高温下に放置する前の比較例1の剥離強度に比較して上記評価基準に従って評価した。

【0045】

・柔軟性

耐熱性を評価するために作成した減圧高温下に放置後の電極を、幅3cm×長さ9cmの矩形に切り出し、その電極層側の面を下にして机上に置き、長さ方向の中央（端部から4.5cmの位置）、集電体側の面に直径3mmのステンレス棒を幅方向に横たえて置いた。このステンレス棒を中心にして電極層が外側になるように矩形電極を180°折り曲げ、折り曲げた部分の電極層にひび割れまたは剥がれが起きるか否かを観察した。この試験を10枚の矩形電極について行い。以下の基準で評価した。

○：10枚のいずれにもひび割れまたは剥がれが全く生じていない。

×：1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた。

電極の柔軟性に優れる場合は、電極層にひび割れまたは剥がれが生じない。

【0046】

【表1】

表1

	単量体 (数字は質量部)		Tg ℃	第一段 粒子径 nm	最終 粒子径 nm
実施例1	1-1	EHA40/ST8.5/EDMA2	-60 20	90	110
	1-2	BA19/MMA27/DEMA1.5/MAA2			
実施例2	2-1	EHA30/ST18.5/EDMA1.5	-40 35	80	100
	2-2	BA15/MMA20/ST11.5/EDMA1.5/MAA2			
実施例3	3-1	EHA24.3/ST24.3/EDMA1.5	-25 35	80	100
	3-2	BA15/MMA20/ST11.5/EDMA1.5/MAA2			
比較例1	4-1	BD16.5/ST18/MMA15/IA0.5/MSD0.05/DM0.1	30	130	160
	4-2	BD5/BA2/MMA9/ST32.5/AA0.5/IA1/MSD0.1/DM0.05			

【0047】

EHA：2-エチルヘキシルアクリレート

BD：ブタジエン

ST：スチレン

EDMA：エチレングリコールジメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート

MAA：メタクリル酸

BA：ブチルアクリレート

IA：イタコン酸

AA：アクリル酸

MSD： α -メチルスチレンダイマー（分子量調節材）

DM： t -ドデシルメルカプタン（分子量調節材）

【0048】

【表2】

表2

	CV 値	剥離強度	耐熱性	柔軟性
実施例 1	◎	○	○	○
実施例 2	◎	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
比較例 1	—	—	×	×

【0049】

表2から明らかなように、本発明の電気二重層キャパシタ用バインダーを用いて得られる電極は、比較例1の電極に比べて、電気化学安定性に優れ、剥離強度が高く、耐熱性にも優れ、耐クラック性も良好であることがわかる。また減圧高温下に放置後も結着性や柔軟性を失わないことがわかる。

【0050】

以上、現時点において、もっとも実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う電気二重層キャパシタ用バインダー、電気二重層キャパシタ用組成物、電気二重層キャパシタ用電極もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 結着性、柔軟性に優れた電気二重層キャパシタ用バインダー、該バインダーを含有する電気二重層キャパシタ用組成物、該組成物を用いて製造された高性能な電気二重層キャパシタ用電極及びその電極を備えた電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 アクリレート系单量体を含む单量体混合物を段階的に重合させ、ガラス転移温度を2つ以上有するコアシェル複合構造の重合体微粒子の水分散体からなる電気二重層キャパシタ用バインダーを得る。このバインダーと電極活物質と導電性付与材とを均一混合し組成物を得、この組成物をアルミニウム箔などの集電体上に積層させて電気二重層キャパシタ用電極を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-405133
受付番号	50301996804
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年12月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月 3日
-------	-------------

特願 2003-405133

出願人履歴情報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏名 日本ゼオン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017621

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-405133
Filing date: 03 December 2003 (03.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse